

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 01006198

PUBLICATION DATE : 10-01-89

APPLICATION DATE : 25-06-87

APPLICATION NUMBER : 62158251

APPLICANT : MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD;

INVENTOR : INOUE MINORU;

INT.CL. : D21H 5/00 D21H 1/34

TITLE : ORGANIC-INORGANIC HYBRID PAPER

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain the subject hybrid paper useful as a wall paper for a building material, having excellent water resistance, weather resistance, stain resistance and heat resistance by impregnating a paper base with a polymer containing a siloxane bond as a main chain bond and fixing the polymer to the paper base.

CONSTITUTION: A paper base is impregnated with a polymer containing a siloxane bond as a main chain bond and the polymer is fixed to the paper base to give the objective hybrid paper. In impregnating the paper base with the polymer, preferably the paper base is impregnated with a prepolymer obtained by hydrolyzing and condensing a silicon alkoxide of the formula  $R_nSi(OR')_{4-n}$  ((n) is 0-3; R and R' are each a 1-4C alkyl), which is dried and cured. The prepolymer has preferably 200-2,000 weight-average molecular weight. At least one kind selected from an acidic catalyst, an aminosilane, a quaternary ammonium salt of an inorganic (organic) acid, an amine salt of an inorganic (organic) acid and an organometallic compound is preferable as the catalyst for synthesizing the prepolymer.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-6198

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

D 21 H 5/00  
1/34

識別記号

庁内整理番号

A-7003-4L  
P-7003-4L

⑭ 公開 昭和64年(1989)1月10日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 有機-無機ハイブリット紙

⑯ 特 願 昭62-158251

⑰ 出 願 昭62(1987)6月25日

⑱ 発 明 者	瀬 戸 和 夫	大阪府門真市大字門真1048番地	松下電工株式会社内
⑱ 発 明 者	池 野 忍	大阪府門真市大字門真1048番地	松下電工株式会社内
⑱ 発 明 者	吹 挙 昌 宏	大阪府門真市大字門真1048番地	松下電工株式会社内
⑱ 発 明 者	井 上 稔	大阪府門真市大字門真1048番地	松下電工株式会社内
⑲ 出 願 人	松下電工株式会社	大阪府門真市大字門真1048番地	
⑳ 代 理 人	弁理士 松本 武彦		

明 細 書

1. 発明の名称

有機-無機ハイブリット紙

2. 特許請求の範囲

(1) 紙基材にシロキサン結合を主鎖結合とするポリマーが含浸、固着されてなる有機-無機ハイブリット紙。

(2) シロキサン結合を主鎖結合とするポリマーが、ケイ素アルコキシドの加水分解、縮合よりなるプレポリマーを紙基材に含浸後、乾燥、硬化させてなるものであり、かつ、上記プレポリマーの重量平均分子量が、200~2000である特許請求の範囲第1項記載の有機-無機ハイブリット紙。

(3) プレポリマー合成にあたり、触媒として、酸性触媒、アミノシラン、無機酸および有機酸の第4級アンモニウム塩、無機酸および有機酸のアミン塩、有機金属化合物の中から選ばれた少なくとも一種が使用されたものである特許請求の範囲第2項記載の有機-無機ハイブリット紙。

3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

この発明は、たとえば、耐水性、耐候性、耐汚染性、耐熱性、寸法安定性、強度などが要求される建材用の壁紙、障子紙、照明器具用グローブなどに用いられる有機-無機ハイブリット紙に関する。

(背景技術)

紙および板紙は、新聞巻取紙、印刷・筆記図面用紙、包装用紙、薄葉紙、雑種紙、段ボール原紙、建材原紙など、あらゆる分野で多種多様の用途を有しており、そうした各需要分野のニーズに合わせて、原料配合、色調、強度、大きさ、重さなどに特徴を持った紙が抄造されている。

住宅まわりを見ても、「日本の家は木と紙でできている」といわれるように、古来より日本の建物とインテリアは木、竹、紙などを主材としており、湿気の多い日本の風土によく合った合理的な様式を成している。その中で、壁紙、襖紙、障子紙などに果たしてきた紙の役割は大きい。

化学的には、紙は植物繊維もしくはその他の繊維を絡み合わせ、膠着させて作ったものであり、その化学構造に見られるように、多孔質で吸水性に富んでいる。こうした紙の強さの原因としては、繊維自身の強さ、繊維間の結合、繊維間の絡み合いによる摩擦、の三要素が挙げられ、これらのうち最も重要な力は、繊維と繊維を結びつけている力、すなわちセルロース中の水素結合である。しかし、この水素結合は、紙が吸水して膨潤することで、容易に切断されてしまい、そうすると紙の強度は著しく低下する。

このように、従来、紙は水に弱いものであるというのが定説であるが、現在は製造工程において紙の孔を埋めるためサイズ剤で処理する、いわゆる表面サイジングまたは内面サイジングを代表とする様々な調整を施すことによって、耐水性を高め、より広い需要に対応している。

しかし、上記紙の化学的構造ゆえに、建材、家具材としてより厳しい条件下で要求される耐候性、耐水性、寸法安定性、耐熱性、強度などにはま

だまだ問題があり、表面加工などの点での一層の改良が望まれているのが現状である。

#### (発明の目的)

この発明は、このような事情に鑑み、上記欠点を改良した有機-無機ハイブリット紙を提供することを目的としている。

#### (発明の開示)

この発明は、上記目的を達成するために、紙基材にシロキサン結合を主鎖結合とするポリマーが含浸、固着されてなる有機-無機ハイブリット紙を要旨としている。

以下に、この発明を詳しく説明する。

この発明で用いられているポリマーすなわちケイ素樹脂は、無機化合物から成るシロキサン結合を骨格とし、側鎖は有機化合物で構成されているため、有機物による可塑性と無機物による耐熱性、耐候性、耐水性などとを同時に兼ね備えた樹脂である。このような特徴を有するポリマーを紙基材に含浸させてハイブリット化をはかることにより、上記諸性質を紙基材に賦与することが可能と

なる。一般に、紙は吸水率が高く、7%程度の水分を含んでいるため、含浸基材として好適である。

上記ポリマーを得るための原材料は、特に限定はされないが、一般式が  $R_n Si(O R')_{4-n}$  (ただし、式中、 $n = 0 \sim 3$ 、 $R$ は炭素数1~4のアルキル基(エポキシ基、アミノ基を含む場合もある)、 $R'$ は炭素数1~4のアルキル基)で表されるケイ素アルコキシドを用いることが好ましい。このケイ素アルコキシドにシリカゾルを含むものであってもよい。さらに、その他の金属アルコキシド、たとえば、ジルコニウムメトキシド、インジウムメトキシドなどが一部含まれていてもよい。

ポリマーの含浸に当たっては、上記ケイ素アルコキシドモノマーまたはこれを主成分とするモノマーの加水分解、縮合により得られるプレポリマーが用いられる。その重畳平均分子量は、この発明では特に限定されないが、200~2000程度であることが好ましい。重畳平均分子量が20

0未満では、造膜しにくいために硬化物の機械強度が減少する傾向があり、一方、2000を越えると硬化に時間がかかりすぎて硬化不十分のままに終わる恐れがある。

プレポリマー合成のため使用する触媒としては、たとえば、酸性触媒、アミノシラン、無機酸および有機酸の第4級アンモニウム塩、無機酸および有機酸のアミン塩、有機金属化合物などがあり、これらは単独で、あるいは2種以上併せて使用できる。これら触媒の使用量は、この発明では特に限定はされず、適宜設定される範囲で用いる。

酸性触媒としては、有機および無機の酸があり、たとえば、ギ酸、酢酸、シュウ酸、クロロ酢酸、塩酸、リン酸、硫酸などの希薄溶液が使用される。

アミノシランとしては、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $N$ -( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N$ -( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメチルジメトキシシランなどがある。

無機酸および有機酸の第4級アンモニウム塩またはアミン塩としては、塩酸、リン酸などの無機酸、あるいは、ギ酸、酢酸などの有機酸の、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、*n*-ブチルアミンなどの塩がある。

有機金属化合物としては、ジブチル錫ジラウレート、同ジアセテート、ジオクテートなどの有機錫化合物、ナフテン酸鉛、ジルコノセンジクロリド、チタノセンジクロリドなどがある。

希釈溶剤としては、メタノール、エタノール、プロパノールなどの低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、セルソルブ系溶剤などを単独に、あるいは2種以上併せて用いる。

含浸用プレポリマー溶液作製時に、硬化反応を速めるために、硬化剤として、好ましい使用量範囲で、適宜水を添加してもよい。

含浸基材として用いられる紙は、この発明では特に限定はされないが、含浸性の良いクラフト紙

レポリマー溶液を作製した。この溶液にクラフト紙を浸漬したのち、クラフト紙を含浸液から取り出し、一夜風乾した。これを80℃で1時間加熱硬化させ、有機-無機ハイブリット紙を得た。

#### (実施例2)

テトラエチルシリケート20重量部、メチルトリメトキシシラン75重量部、ジメチルジエトキシシラン5重量部の混合物に、IPA100重量部およびジルコノセンジクロリド0.05重量部(酢酸エチル溶液として添加)を加え、室温で攪拌しながら希塩酸水(0.1N塩酸水2.0mlを水35gで希釈したもの)を滴下した。これを一夜熟成して含浸液とし、実施例1と同様に有機-無機ハイブリット紙を作製した。

#### (発明の効果)

この発明の有機-無機ハイブリット紙は、以上のようにあり、紙基材にシロキサン結合を主鎖結合とするポリマーが含浸、固着されてなるため、耐水性、耐候性、耐汚染性、耐熱性、寸法安定性、機械強度などに優れ、建材用の壁紙、障子紙、

純白ロール紙、壁紙用薄葉紙などが好ましい。

上記プレポリマーは、紙基材に含浸後、乾燥、硬化させてポリマーにするが、このプレポリマーの紙基材への含浸、溶媒の揮散、プレポリマーの硬化は、公知の方法で実施できるため、ここでは詳述を割愛する。

このようにして調製したこの発明の有機-無機ハイブリット紙は、紙基材にシロキサン骨格のポリマーを固着してなるため、通常の紙に比べて耐水性、耐候性、耐汚染性、耐熱性、寸法安定性、強度などに優れ、かつ、着火しにくいといった長所を兼ね備えており、建材用の壁紙、障子紙、照明器具用グローブなどに広い需要を持ちうる。

つぎに、この発明の実施例を説明する。

#### (実施例1)

エチルシリケートプレポリマー(コルコート調製エチルシリケート40)50重量部にイソプロパノール(IPA)54重量部、希塩酸水(濃塩酸5gを水95gで希釈したもの)1重量部、水6重量部を加え、室温で1時間攪拌して含浸用プ

レポリマー溶液を作製した。この溶液にクラフト紙を浸漬したのち、クラフト紙を含浸液から取り出し、一夜風乾した。これを80℃で1時間加熱硬化させ、有機-無機ハイブリット紙を得た。

代理人 弁理士 松本 武彦

## 手続補正書(自発)

昭和62年 8月26日

特許庁長官 殿

## 1. 事件の表示

昭和62年特許願第158251号

## 2. 発明の名称

有機-無機ハイブリット紙

## 3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所

大阪府門真市大字門真1048番地

名 称

(583) 松下電工株式会社

代 表 者

代表取締役 藤 井 貞 夫

## 4. 代 理 人

住 所

〒530 大阪市北区天神橋2丁目4番17号

千代田第一ビル8階

電 話 (06) 352-6846

氏 名

(7346) 弁理士 松 本 武 彦

## 5. 補正により増加する発明の数

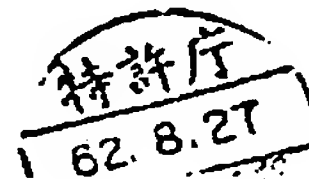
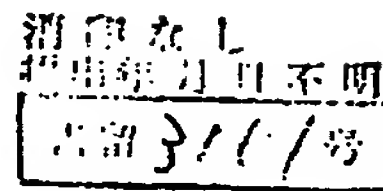
な し

## 6. 補正の対象

別紙のとおり

## 7. 補正の内容

別紙のとおり



を1秒間近づけて、着火するか否かを観察した。  
耐燃性は、同上の試片を垂直につり下げてガスバーナーを用いて着火させ、着火後から完全に燃焼し終わるまでに要する時間を測定することにより、評価した。

比較例として、実施例1および2のクラフト紙を、樹脂を含浸させずにそのまま使用して(それぞれ「比較例1」および「比較例2」とする)、上記特性を同様にして調べた。

以上の結果を、第1表に示す。

## 6. 補正の対象

明細書

## 7. 補正の内容

① 明細書第8頁第14行の「実施例」と「を説明する。」の間に、「および比較例」を挿入する。

② 明細書第9頁第1行ないし第2行に「クラフト紙」とあるを、「積層板用クラフト紙」と訂正する。

③ 明細書第9頁第13行の「含浸液とし、」と「実施例1」の間に、「積層板用メラミン樹脂含浸クラフト紙に含浸させて」を挿入する。

④ 明細書第9頁第14行と第15行の間に、下記の文言を挿入する。

—記—

「得られた有機-無機ハイブリット紙について、引張強度、着火性および耐燃性を調べた。引張強度は、JIS規格番号P8113に基づいて測定し、着火性については、水平に保持した試片(縦10cm×横5cm)の端部にガスバーナーの弱い炎

第 1 表

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
樹脂含浸量(重量%)		75	80	—	—
引張強度(kg)	縦方向	14.8	14.7	5.9	7.3
	横方向	6.8	7.0	2.5	3.5
着火性 ※1		×	×	○	○
耐燃性(秒) ※2		25	49	12	22

※1 ○: 1回で着火 ×: 1回で着火せず

※2 燃焼が終了するまでに要した時間